

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-009258

(43)Date of publication of application : 12.01.1989

(51)Int.Cl.

C08L 27/06

C08K 3/24

C08K 5/10

(21)Application number : 62-164797

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 30.06.1987

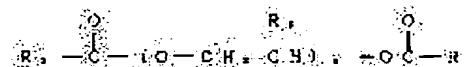
(72)Inventor : KAGOYAMA TAKASHI
TAKAHASHI MINORU

(54) FLEXIBLE VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition which can give a molding which can keep an antistatic effect for a long time, freed of bleeding of additives and having good transparency, by mixing a vinyl chloride resin with a specified ester compound and lithium perchlorate.

CONSTITUTION: 100pts.wt. vinyl chloride resin (A) is mixed with 0.01W50pts.wt. ester compound (B) of the formula (wherein R1 and R3 are each a 3W15C alkyl or alkenyl, R2 is H or methyl and n is 3W20), lithium perchlorate (C) in such an amount that 2W20 ethylene oxide and/or propylene oxide units of component B are present per Li ion and, optionally, 5W100pts.wt. plasticizer (D) (e.g., dibutyl phthalate) and a solvent (E) (e.g., ethylene glycol).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-9258

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月12日

C 08 L 27/06
C 08 K 3/24
5/10

KGL
KGY

6845-4J
6845-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 軟質塩化ビニル樹脂組成物

⑯ 特 願 昭62-164797

⑰ 出 願 昭62(1987)6月30日

⑱ 発 明 者 篠 山 丘 大阪府高槻市宮之川原4丁目5番9号
⑱ 発 明 者 高 橋 稔 京都府宇治市伊勢田町遊田12番地の153
⑲ 出 願 人 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

明 細 書

発明の名称

軟質塩化ビニル樹脂組成物

特許請求の範囲

1. 一般式



(式中、R₁ 及び R₃ は炭素数が3～15のアルキル基またはアルケニル基、R₂ は水素またはメチル基、n は3～20の整数を表わす。)

で表わされるエステル化合物

及び過塩素酸リチウム

が配合されてなることを特徴とする軟質塩化ビニル樹脂組成物。

2. R₁ 及び R₃ がアルキル基である第1項記載の塩化ビニル樹脂組成物。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は帯電防止性を有する軟質塩化ビニル樹脂組成物に関する。

(従来の技術)

塩化ビニル樹脂の帯電性を防止する方法としては、従来より界面活性剤等を樹脂成形品の表面に塗布したり、樹脂中に練り込んだりする方法が知られている。しかし乍ら、前者は経時により帯電防止性が著しく低下するため実用には供し難い。後者の方法は前者に比して帯電防止効果の持続性が相すぐれているものの、軟質塩化ビニル樹脂に適用する場合は、その必須成分である可塑剤と、殆んどどの界面活性剤との相溶性が劣しいため、やはり経時により界面活性剤等がブリードしたり成形品の透明性を損なうという問題点があった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は上記従来技術の問題点を解消するべくなされたものであり、その目的は、帯電防止性を有しかつ透明性が良好な成形品が得られる軟質塩化ビニル樹脂組成物を提供することにある。

更に本発明の目的は帯電防止効果が長期に亘って持続し、又添加剤等のブリードの生じない軟質塩化ビニル組成物を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明の軟質塩化ビニル樹脂組成物は、一般式



(式中、 R_1 及び R_3 は炭素数が 3～15 のアルキル基またはアルケニル基、 R_2 は水素またはメチル基、 n は 3～20 の整数を表わす。) で表わされる化合物及び過塩素酸リチウムが配合されてなることを特徴とし、そのことにより上記の目的が達成される。

上記エステル化合物は分子中にエーテル結合を有し、単独で塩化ビニル樹脂に配合すると不充分ながらも可塑性及び帯電防止性を発現する。本発明はこれに過塩素酸リチウムを併用し、好ましくは更に、軟質塩化ビニル樹脂用として通常の可塑性剤を用いるものである。

上記一般式における R_1 及び R_3 は炭素数が 3～15 のアルキル基またはアルケニル基、好ましくは炭素数が 6～10 のアルキル基を表わし、 R_2 は水素またはメチル基を表わし、 n は 3～20 好

(2) ましくは 3～10 の整数を表わす。

上記エステル化合物は、分子量が小さいほど揮発性が増大するとともに、加工成形時に臭気が強くなり、又、軟質塩化ビニルシート等にした場合の耐久性が悪くなるとともに、帯電防止性や可塑性が低下する傾向にある。逆に分子量が大きい程、軟質塩化ビニル樹脂に常用されるフタル酸エステル系可塑性剤及び塩化ビニル樹脂との相溶性が悪くなり、透視した場合にヘイズがかかり易くなり、透明シートとしての機能、外觀が損なわれる傾向にある。

また、 n 数が小さいままに R_1 、 R_3 の炭素数を大きくした場合には、帯電防止効果を発現させる為に軟質塩化ビニル樹脂への添加量を増やさねばならず成形品の強度等に悪影響を及ぼすこととなる。かかるエステル化合物の好ましい例としては、トリエチレングリコールのカプリル酸エステル、テトラエチレングリコールのオクタン酸エステル、オクタエチレングリコールのヘプタン酸エステル、トリプロピレングリコールのカプリル酸

エステル等を挙げることが出来、これらは適宜の二種類以上を併用してもよい。

本発明組成物は上記エステル化合物及び過塩素酸リチウムが必須成分として塩化ビニル樹脂に配合され、更に通常は、従来公知の塩化ビニル樹脂用可塑性剤が配合されてなるものであるが、上記エステル化合物及び過塩素酸リチウムを配合するに際しては、予め上記エステル化合物に過塩素酸リチウムをドーピングしておくのが好ましい。かかるドーピング処理は、通常、上記一般式で表わされるエステル化合物に過塩素酸リチウムを溶解もしくは分散し必要に応じて加熱 (30～80℃程度) 攪拌する方法が採用されるが、このとき、上記エステル化合物と共に従来公知の塩化ビニル樹脂用可塑性剤やエチルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール等の適宜の溶剤を用いてもよい。

ドーピング処理に用いられる過塩素酸リチウムの量をリチウムイオン 1 個あたりの上記エステル化合物中のエチレンオキシド及び/又はプロピ

レンオキシド単位の数で説明するならば、2～10 単位が好ましい。10 単位以上の場合には、リチウムイオンに起因すると推察される帯電防止性の発現が不充分となるため、樹脂組成物に所期の帯電防止性を期待する場合はドーピングした上記エステル化合物を多量用いなければならず、その結果、該化合物のブリードにより播種体のブロッキング等を招来し易くなり、又、2 単位以下の場合には成形品から過塩素酸リチウムが滲出し易くなるからである。

ドーピング処理したエステル化合物の塩化ビニル樹脂への配合量は、塩化ビニル樹脂 100 重量部に対して一般に 0.01～5.0 重量部、好ましくは 0.1～1.5 重量部、更に好ましくは 0.1～1.0 重量部とされる。この量が少な過ぎると帯電防止性の発現が不充分となり、多過ぎると成形品の透明性が悪くなるからである。

本発明組成物において適宜用いられる塩化ビニル樹脂用可塑性剤は、酸とアルコールとのエステル化反応物としての化学構造を有するものが常用さ

れ、原料として用いられる酸としてはフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、リン酸、セバチン酸、アジピン酸、アゼライン酸、リシノール酸、クエン酸、ステアリン酸、脂肪酸などが挙げられ、特にフタル酸が多用される。またアルコールとしては、炭素原子が1個のメチルアルコールから、順次炭素原子が1個ずつ増加したエチル、プロピル、ブチル、アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ラウリル等のアルキル基を有するアルキルアルコールの他、ベンジルアルコール、クレジルアルコール、フェニルアルコール、グリコール、グリセリルアルコール等が用いられる。

これら可塑剤と上記特定の一般式で表わされるエステル化合物の合計の配合量は、塩化ビニル樹脂100重量部に対して通常5～100重量部とされる。又、可塑剤は適宜量を後添加してもよい。即ち、特定の一般式で表わされるエステル化合物、過塩素酸リチウム及び塩化ビニル樹脂を含有する組成物に対し、使用時に可塑剤を追加し、混

性を発現すると推察される。

(実施例)

(エステル化合物のドーピング処理)

実験例1

攪拌機、運流冷却器、温度計を備えたガラスフラスコに、トリエチレングリコールのオクチル酸エステル100部と、このエステルのエチレンオキサイド4単位当たりリチウムイオン1個に相当する量の過塩素酸リチウムを仕込み、均一に分散する状態に攪拌しながら、60℃に昇温し、2時間加熱攪拌してドーピング処理を完了した。

実験例2～6

実験例1と同様の装置に第1表記載のエステル化合物100部と、エチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド第1表記載の単位あたりリチウムイオン1個に相当する量の過塩素酸リチウムを仕込み、均一に分散する状態に攪拌しながら60℃に昇温し、2時間加熱攪拌してドーピングを完了した。

(3) 練後、押出機等で成形してもよい。その理由は、可塑剤を適宜後添加することにより、樹脂加工後の成形物の物性あるいはコストを自由に選択出来るからである。

本発明組成物は、本発明の目的を達成する範囲内で、更に従来公知の安定剤・酸化防止剤・充填剤等が含有されていてもよい。

(作用)

本発明樹脂組成物における特定の一般式で表わされるエステル化合物は可塑性を有すると共に、過塩素酸リチウムのドーピングにより或いは成形加工時の熱熔融・混練によってリチウムイオンが配位されることになると推察され、かかるリチウムイオンが配位した親水性のエチレングリコールまたはプロピレングリコール成分が塩化ビニル樹脂成形品の表面に配向して帯電防止性を発現するものと推察される。

また、塩化ビニル樹脂と相溶性の良いアルキル基もしくはアルケニル基成分が樹脂層にアンカーとして保持されるので水洗、摩擦時に対する耐久

参考例1～7

実験例1と同様の装置に、第1表記載のエステル化合物100部と、金属イオンドーピング剤としての第1表記載のアルカリ金属塩をエチレンオキサイド第1表記載の単位あたりアルカリ金属イオン1個に相当する量を仕込み、均一に分散する状態に攪拌しながら60℃～80℃に昇温し、2～4時間加熱攪拌してドーピングを完了した。

(樹脂組成物及び成形品の調製、評価)

各例において作成した試験片の帯電防止性能は、スタティックオネストメータを用いて帯電圧の半減期を測定するとともに、シート成型後の表面抵抗を東京電子KK製スタッコTR-2を用いて測定することによって判定した。

尚、スタティックオネストメータの測定条件は次の通りである。

印加電圧	10KV
印加時間	60秒
測定温湿度	20℃、65%RH

表面抵抗の測定条件は次の通りである。

測定温湿度(Ⅰ) 20℃、65%RH

測定温湿度(Ⅱ) 30℃、65%RH

尚、各例において部とあるのは重量部を表わす。

実施例 1

ポリ塩化ビニル樹脂（徳山積水KK製TS-1400K）100部に熱安定剤としてCa-Zn安定剤（日産フェロ社製LT-272）2部、実験例1で得たエステル化合物（推定リチウムイオン量0.05部）6.1部及び可塑剤としてジブチルフタレート以下DBPと略記）40部を配合し、160℃（ロール表面温度）の熱二本ロールで6分間混練した。得られた混練物を170℃のヒートプレスにて7分間プレス成型し、厚さ1mmの軟質塩化ビニル樹脂シートを得た。シート表面はベトつきが無く、DBP50部単独で作成したシートと同等の可撓性を有していた。

実施例 2～9

実施例1と同様の方法で、各実験例で得たエステル化合物を使用して第2表記載の配合の軟質塩化ビニル樹脂シートを得た。シートの帯電性は第

(4) 2 表の通りであった。

尚、各実験例で得たエステル化合物の配合量が塩化ビニル樹脂100部に対し4～5部未満の場合は均一に混練するのに長時間を要するため、ドーピング前のエステル化合物を予め加えて5部以上にしたもの配合するのが好ましい。実施例3、4、6、8では実験例2、2、4、6で用いたのと同じドーピング前のエステル化合物を第2表の配合に対し更に5.9部、8.0部、6.6部、5.2部添加した。

比較例 1～9

実施例1と同様にして、参考例1～7等で得たエステル化合物を用いて第2表記載の配合の軟質塩化ビニル樹脂シートを得た。シートの帯電性等は第2表の通りであった。

尚、比較例4、5では、参考例2、3で用いたドーピング前のエステルを、6.2部、8.8部添加した。

また、耐水性は、シートを50℃の水に24時間浸漬した後の白化度、及び流量により判断した。又、

配合物のブリード性はマジックインキで印を付けたシートを温度50℃湿度95%の雰囲気中に放置した後のインキの滲み具合により判断した。

(以下余白)

第 1 表

	エステル化合物	他の成分	EOXはPO の単位数 (註)
実 例	1 トリオキシエチレン グリコールジオクトエート	過塩素酸リチウム	4
	2 トリオキシエチレングリコール ジ2エチルブチレート	過塩素酸リチウム	4
	3 テトラオキシエチレングリコール ジオクトエート	過塩素酸リチウム	4
	4 ヘプタオキシエチレングリコール ジオクトエート	過塩素酸リチウム	4
	5 ヘプタオキシエチレングリコール ジオクトエート	過塩素酸リチウム	8
	6 テトラオキシエチレングリコール ジ2エチルヘキソエート	過塩素酸リチウム	8
参 考 例	1 トリオキシエチレングリコール ジ2エチルブチレート	チオシアン酸ナトリウム	4
	2 トリオキシエチレングリコール ジ2エチルブチレート	トリフルオロ酸リチウム	4
	3 ヘプタオキシエチレングリコール ジオクトエート	トリフルオロ酸リチウム	4
	4 ヘプタオキシエチレングリコール ジオクトエート	新酸リチウム	4
	5 ヘプタオキシエチレングリコール ジオクトエート	ステアリン酸リチウム	4
	6 ヘプタオキシエチレングリコール ジオクトエート	硬酸リチウム	4
	7 テトラオキシエチレングリコール ジ2エチルヘキソエート	ステアリン酸リチウム	4

(註) 1 [イオン] 個当りのエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドの単位数を表わす。

第 2 表

(5)

(発明の効果)

本発明の軟質塩化ビニル樹脂組成物は、上述の通り、特定の一般式で表わされるエステル化合物及び過塩素酸リチウムが塩化ビニル樹脂に配合されてなる。

エステル化合物及び過塩素酸リチウムの両者が相俟って、本発明組成物は帯電防止性及び透明性の良好な軟質塩化ビニル樹脂成形品、特にシートを提供することが出来る。

更に帯電防止性が長期に亘って持続し、又、配合剤のブリードが生じない成形品が得られる。

また、本発明組成物は長期保存安定性のよい液状物であるので、特に成形加工時の取り扱いや作業性が良好である。

特許出願人

積水化学工業株式会社

代表者 廣 田 馨

	塩化ビニル樹脂部	可塑剤部	ドーピングした エステル化合物部	表面抵抗		オネスト ノグ mV	
				20℃ Ω	20℃ Ω		
実 施 例	1	100	DBP 40	実験例1 6.1	9×10 ⁹	3×10 ⁹	7
	2	100	DHP 40	実験例2 9.5	1×10 ⁹	5×10 ⁹	4
	3	100	DHP 40	実験例2 4.1	2×10 ⁹	7×10 ⁹	3
	4	100	DHP 40	実験例2 2.0	3×10 ⁹	9×10 ⁹	3
	5	100	DHP 40	実験例3 5.9	2×10 ⁹	8×10 ⁹	5
	6	100	DHP 40	実験例4 3.4	2×10 ⁹	6×10 ⁹	4
	7	100	DHP 40	実験例5 6.8	4×10 ⁹	1×10 ⁹	5
	8	100	DOP 40	実験例6 4.8	4×10 ⁹	2×10 ⁹	7
	9	100	0	実験例1 4.0	5×10 ⁹	2×10 ⁹	2
比 較 例	1	100	DOP 40	実験例2 1.0	1.8×10 ¹¹	1.2×10 ¹¹	52
	2	100	DHP 44.8	参考例1 5.2	2.5×10 ¹¹	1.4×10 ¹¹	不透明
	3	100	DOP 40	参考例2 3.8	8×10 ¹⁰	6×10 ¹⁰	不透明 32
	4	100	DOP 40	参考例3 1.2	9×10 ¹⁰	6×10 ¹⁰	不透明 30
	5	100	DHP 46	参考例4 4	7×10 ¹⁰	5×10 ¹⁰	耐水性 悪し
	6	100	DHP 42.6	参考例5 7.4	7×10 ¹⁰	6×10 ¹⁰	耐水性 悪し
	7	100	DOP 46.3	参考例6 4	1.3×10 ¹¹	8×10 ¹⁰	ブリード 激し
	8	100	DBP 41.2	参考例7 8.8	6×10 ¹⁰	4×10 ¹⁰	耐水性 悪し

(注) DHPはジヘキシルフタレート、DOPはジ-2-エチルヘキシルフタレートを表わす。

実験例2：実験例2のドーピング前のエステル化合物